

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No. 3

(11)Publication number : 2000-087280

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C25C 3/28

(21)Application number : 10-250983

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO HITOSHI
FUKAZAWA HIDEKAZU

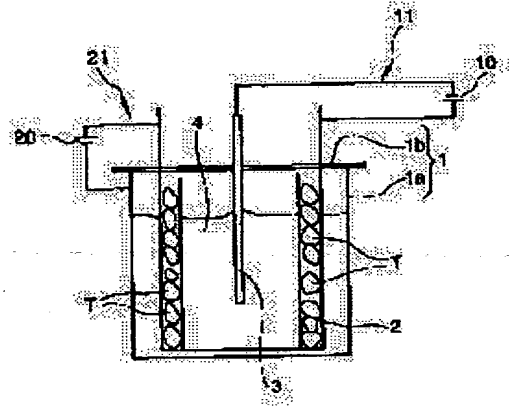
(54) PRODUCTION OF TITANIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain high-purity titanium conveniently at a low cost while suppressing the elution of impurities from an electrolytic vessel by applying a voltage also between the vessel packed with raw titanium as an anode and the electrolytic vessel as a cathode when the raw titanium is refined by fused-salt electrolysis.

SOLUTION: A mixture of NaCl and KCl in 1:1 molar ratio is first introduced into a vessel main body 1a, heated to about 650° C under reduced pressure to sufficiently dehydrate the chloride mixture, then the inside of a furnace is replaced by an argon atmosphere, the mixture is heated and held at about 740° C to melt the mixture, and an electrolytic bath 4 is formed.

Subsequently, the raw titanium T is placed in the Ni basket-shaped vessel 2 in the main body 1a, a titanium rod 3 is placed in the main body 1a and dipped in the bath 4, a lid 1b is closed, liq. TiCl₄ is blown into the bottom of the raw titanium T to form titanium ion in the bath 4, and then a DC voltage is applied on both the electrolytic circuit 11 and an impurity elution preventive circuit 21.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-87280

(P2000-87280A)

(43) 公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 5 C 3/28

識別記号

F I

C 2 5 C 3/28

テマコード(参考)

4 K 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

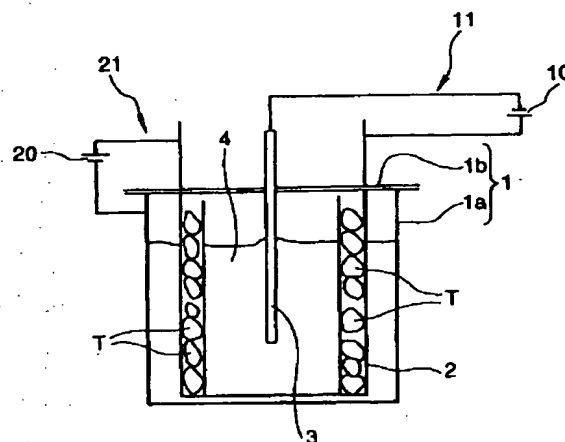
(21) 出願番号	特願平10-250983	(71) 出願人	390007227 東邦チタニウム株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(22) 出願日	平成10年9月4日(1998.9.4)	(72) 発明者	山本 仁 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
		(72) 発明者	深澤 英一 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
		(74) 代理人	100096884 弁理士 末成 幹生
		Fターム(参考)	4K058 AA11 BA10 BB06 CB03 CB06 CB22 CB30 DD08 EA01 EB01 EB16

(54) 【発明の名称】 チタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶融塩電解法により高純度チタンを製造するにあたり、より簡便かつ安価に電解容器からの不純物の溶出を抑えることができる方法を提供する。

【解決手段】 溶融塩電解法により原料チタンTを精製する際に、原料チタンTを陽極とし、かつ電解容器1を陰極とする不純物溶出防止用回路21を設け、同回路21に所定の電圧を印加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融塩電解法により原料チタンを電解精製する際に、陽極である原料チタンを充填した容器と陰極である電解容器との間に電圧を印加することを特徴とするチタンの製造方法。

【請求項2】 前記印加電圧を、前記熔融塩電解法によりチタンが生成する電圧よりも低く設定することを特徴とする請求項1に記載のチタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熔融塩電解法によるチタンの製造方法に係り、具体的には、電解容器からの不純元素の溶出による汚染を防止して高純度のチタンを得るための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造用材料として高純度チタンの利用が一般化してきている。半導体製造用材料としては、例えば半導体デバイスにおける層間の膜バリア材をスパッタリングで形成するにあたって用いるチタンターゲット材に代表される。このようなチタンターゲット等の半導体向けのチタンには、信頼性向上のために、Na、K、Li等のアルカリ金属、U、Th等の放射性元素、Fe、Cr、Ni等の重金属および酸素といった不純物を極力低減させる必要がある。ちなみに、最近の64MDRAMで要求されるチタンターゲットには4N5(99.995%、ただしガス成分を除く)以上のレベルの高純度が要求され、さらに、Fe、Cr、Ni等の重金属の含有率は1ppm以下、酸素含有率は150ppm以下、好ましくは100ppm以下であることが要求される。

【0003】上記のようなレベルに高純度化することができるチタンの製造方法として、熔融塩電解法が知られている。この熔融塩電解法は、容器内に装入した熔融塩浴等の電解浴中に、原料チタンとチタン棒とを浸漬し、原料チタンを陽極、チタン棒を陰極として両者間に電圧を印加することにより電解を行わしめ、陰極のチタン棒に精製チタンを析出、生成させるといった方法である。同方法によれば、特にFe、Ni等の重金属や酸素等の不純物が大幅に低減し、高純度チタンの製造方法として有用であった。

【0004】ところが熔融塩電解法では、電解容器を構成する材料が不純物として電解浴中に溶出し、その不純物が陰極に析出し、結果として陰極で得られるチタンがその不純物に汚染されてしまう場合があった。例えば、文献「U.S.Bureau of Mines, Report of Investigation 5351, 44 (1957)」には、電解容器を軟鋼製とした場合に、生成したチタン中のFeの含有率が100ppmを超えるほどに高くなることが記載されている。このような問題の解決策として、特開平8-225980号公報には、電解浴が接触する電解容器の内面を純ニッケルで

ライニングして電解浴中への不純物の溶出を低減する技術が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載の内面をニッケルライニングした電解容器を使ってチタンの電解を行うには、コストの増大を招くといった欠点があった。したがって本発明は、熔融塩電解法により高純度チタンを製造するにあたり、より簡便かつ安価な電解容器からの不純物の溶出を抑えることができる方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、電解容器内に装入した電解浴中に原料チタンとチタン棒とを浸漬し、原料チタンを陽極、チタン棒を陰極として両極間に電圧を印加するといった通常の熔融塩電解の形態に加えて、これら陽極の原料チタンと電解容器との間に別途電圧を印加することにより、電解容器からのFe、Cr、Cu等の不純物の溶出が抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、熔融塩電解法により原料チタンを精製する際に、陽極である原料チタンを充填した容器と陰極である電解容器との間にも電圧を印加することを特徴としている。

【0007】本発明では、原料チタンと電解容器との間に印加する電圧を、熔融塩電解法によりチタンが生成される電圧よりも低くすることを好ましい形態としている。これにより、電解容器の内面へのチタンの析出が防止される。本発明では、このように電解容器にチタンが析出せず、かつ電解容器からの不純物の溶出が抑えられる適度の電圧を、原料チタンと電解容器との間に印加することが肝要となる。その印加電圧の範囲は、500mV以下、好ましくは10~150mV、より好ましくは30~100mVである。

【0008】本発明で使用する電解容器は、一般的に用いられる加熱炉等の加熱手段によって加熱される容器であれば特に限定されるものではない。その一例としては、有底円筒状であって上部にフランジを有する容器本体と、フランジに密着して内部を密閉する蓋体とからなる鉄製容器が挙げられる。電解浴が接触する内面をニッケルライニングして不純物の溶出を抑える電解容器が提案されていることは前述した通りであるが、本発明はそのような格別の手段を電解容器に施すことなく電解容器からの不純物の溶出を抑えることができる。したがって、より簡便かつ安価に高純度のチタンを製造することができる。

【0009】このような電解容器内に装入される電解浴としては、NaCl、NaCl-KCl、LiCl-KCl、NaCl-K₂TiF₆等の、チタンの熔融塩電解精製に用いられる塩化物もしくは塩化物とフッ化物との混合物が用いられる。電解浴中に浸漬される陰極はチ

タン製の棒が好ましく、上記のような電解容器を用いる場合であればそのチタン棒は蓋体を貫通する状態で支持され、蓋体からの突出端に陰極の端子が接続される。

【0010】本発明で用いられる原料チタンは、スポンジチタンが一般的であるが、ブリケット状のチタンを用いることもできる。本発明のように高純度かつ酸素濃度の低いチタン材を得ることを目的とする場合には、そのチタン材の原料として、できる限り不純物濃度の低いものを選択することが望ましい。原料チタンは籠状容器内に保持され、その容器ごと電解容器内に浸漬される。籠状容器の材質は、鉄やニッケル等が挙げられるが、純度5N以上のチタンを得るには、純度99%以上、さらには純度99.5%以上のニッケルが好ましい。上記のような電解容器を用いる場合であれば籠状容器の上端部は蓋体を貫通する状態で支持され、その突出端に陽極の端子が接続されることにより原料チタンが陽極となる。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明をより具体化した一実施形態を説明する。図1は一実施形態に用いる溶融塩電解装置を示しており、本装置は図示せぬ真空加熱炉内にセットされる。図中符号1は軟鋼製の電解容器である。この電解容器1は、底付きの円筒状容器で上端縁にフランジ部を有する容器本体1aと、該フランジ部に密着して容器本体1a内を密閉する蓋体1bとから構成されている。

【0012】図1に示すように、陽極とされる原料チタンTは、平面視リング状のニッケル製籠状容器2内に投入され、籠状容器2ごと容器本体1a内に装入される。陰極となるチタン棒3は、蓋体1bを閉じてから容器本体1a内の中心に装入される。籠状容器2およびチタン棒3の上端部は蓋体1bを貫通した状態で支持され、籠状容器2の突出端には電源10の+（プラス）が、またチタン棒3には電源10の-（マイナス）がそれぞれ接続される。これにより、原料チタンTが陽極でチタン棒3が陰極とされた電解用回路11が構成される。一方、本装置にはもう1つの電源20が備えられ、この電源20の+（プラス）が籠状容器2の突出端に接続され、電源20の-（マイナス）は電解容器1の容器本体1aに接続される。これにより、原料チタンTが陽極で電解容器1が陰極とされた不純物溶出防止用回路21が構成される。

【0013】溶融塩電解工程としては、まずはじめに、容器本体1a内に原料チタンTおよびチタン棒3を装入しない状態から、予めモル比で1:1の割合に混合したNaCl-KClの混合塩化物を容器本体1a内に投入する。次いで、減圧下で650℃まで加熱して混合塩化物をよく脱水してから、炉内をアルゴン雰囲気置換した後、740℃まで昇温保持して混合塩化物を溶融して電解浴4とする。次いで、原料チタンTおよびチタン棒3を電解浴4中に浸漬するとともに、蓋体1bを閉じ

る。続いて、図示せぬ供給管から、原料チタンTの底部に液体のTiCl₄を適宜流量で吹き込んで電解浴中にチタンイオンを生成させた後、電解用回路11および不純物溶出防止用回路21の双方に、直流電流にて電圧をそれぞれ印加する。電解用回路11の電圧は100~1000mV、また、不純物溶出防止用回路21の電圧は500mV以下、好ましくは10~150mV、より好ましくは30~100mVとする。

【0014】このような操作により電解を開始することにより、電解用回路11の陽極すなわち原料チタンTから電解浴4中にチタンが溶出し、その溶出チタンはチタン棒3に析出、生成する。所定の運転時間を経た後、両回路11、21への通電を停止し、容器本体1aの上部にチタン棒3を電解浴4から引き上げ、アルゴン雰囲気下で室温まで冷却する。次いで、生成チタンが付着しているチタン棒3を炉外の大気中に取り出した後、速やかに希酸溶液で生成チタン全体を洗浄し、さらに純水で洗浄した後、一旦真空乾燥して水分を除去してから、生成チタンの純度が低い部位を除去した後、真空乾燥し、チタンを得る。

【0015】

【実施例】次に、本発明の実施例を示して本発明の効果をより明らかにする。

【実施例1】内容積70リットルの軟鋼（SS400）製電解容器内に投入したNaCl-KClの混合塩化物（モル比で50:50）を、電気炉内で脱水溶融して電解浴とした。次いで、スポンジチタン5kgをニッケル製の籠状容器ごと電解浴中に浸漬し、液体のTiCl₄を電解浴中に適宜流量で吹き込んでチタンイオンを電解浴中に生成させ、さらに、チタン棒を電解浴中に装入した。次に、籠状容器を陽極とし、かつ電解容器を陰極とする不純物溶出防止用回路に約50mVの電圧で直流電流を流した。該電圧が安定した後、籠状容器を陽極とし、かつチタン棒を陰極とした電解用回路に約800mVの電圧で直流電流を流し、電解を開始した。電解電流は、80~82Aで安定していた。24時間の運転の後、両回路への通電を停止し、チタンが析出、生成したチタン棒を電解浴から引き上げ、炉内をアルゴン雰囲気として室温まで冷却した。この後、チタン棒に生成したチタンを酸洗浄および純水洗浄して真空乾燥し、高純度のチタンを得た。

【0016】【比較例1】不純物溶出防止用回路に通電しない以外は実施例1と同様にして電解を行い、チタンを得た。

【0017】上記実施例1および比較例1のチタンにつき不純元素の分析を行った結果を、原料チタンと合わせて表1に示す。なお、表1の電圧は不純物溶出防止用回路の電圧である。

【0018】

【表1】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.